

10/519163 519, 163

(12) NACH DEM VERTRAG FÜR DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Dezember 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/000850 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 1/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/005897

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juni 2003 (05.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

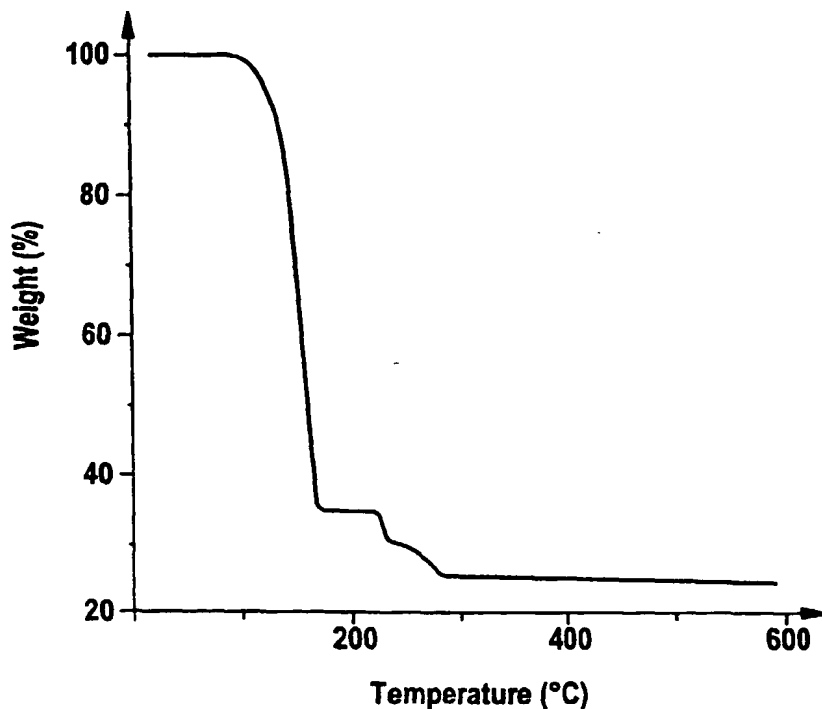
(30) Angaben zur Priorität:
102 28 050.9 24. Juni 2002 (24.06.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖHLER, Katrin

[DE/DE]; Düstere-Eichen-Weg 47b, 37073 Göttingen
(DE). MEYER, Franc [DE/DE]; Düstere-Eichen-Weg
47b, 37073 Göttingen (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DICOPPER(I)OXALATE COMPLEXES FOR USE AS PRECURSOR SUBSTANCES IN METALLIC COPPER DE-
POSITION(54) Bezeichnung: DIKUPFER(I)OXALAT-KOMPLEXE ALS PRECURSOR-SUBSTANZEN ZUR METALLISCHEN KUPFE-
RABSCHIEDUNG

(57) Abstract: The invention relates to dicopper(I)oxalate complexes that are stabilized by neutral Lewis base units and the use thereof as precursors for metallic copper deposition. The neutral Lewis bases used are alkynes or alkenes containing at least one silyl or ester group, or nitriles, saturated and unsaturated nitrogen ligands, phosphites, trialkylphosphines, oxygen- and sulfur-containing ligands.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Dikupfer(I)oxalat-Komplexe stabilisiert durch neutrale Lewis-Basen-Bausteine und deren Verwendung als Precursor für die Abscheidung von metallischem Kupfer. Als neutrale Lewis-Basen werden Alkine oder Alkene, welche mindestens eine Silyl- oder Estergruppe enthalten, oder Nitrile, gesättigte und ungesättigte Stickstoff-Liganden, Phosphite, Trialkylphosphine, sauerstoff- und schwefelhaltige Liganden verwendet.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/000850 A1



TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

Dikupfer(I)oxalat-Komplexe als Precursor-Substanzen zur metallischen Kupferabscheidung

5

Die Erfindung betrifft Dikupfer(I)oxalat-Komplexe stabilisiert durch neutrale Lewis-Basen-Bausteine und deren Verwendung als Precursor für die Abscheidung von metallischem Kupfer. Als neutrale Lewis-Basen werden Alkine oder Alkene, welche mindestens eine Silyl- oder Estergruppe enthalten, oder Nitrile, gesättigte und ungesättigte Stickstoff-Liganden, Phosphite, Trialkylphosphine, sauerstoff- und schwefelhaltige Liganden verwendet.

15

1. Stand der Technik und Aufgabe der Erfindung

20

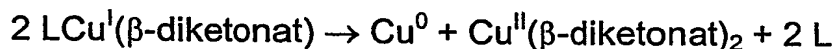
Zur Abscheidung dünner Kupferfilme auf Substraten sind inzwischen viele Kupfer-organische Precursor bekannt. Dabei haben sich als vielversprechende Substanzen Kupfer-Verbindungen in der Oxidationsstufe +1 erwiesen, die einen β -Diketonat-Liganden und eine neutrale Lewis-Base L wie zum Beispiel ein Alken oder ein Alkin enthalten. Derartige Komplexe und deren Verwendung als Precursor im CVD-Prozeß (Chemical Vapor Deposition) sind zum Beispiel in US 5,220,044, WO 00/71550, WO 00/17278, US 6,130,345 oder in Chem. Mater. **2001**, 13, 3993; Inorg. Chem. **2001**, 40, 6167; Chem. Mater. **1992**, 4, 365; Organometallics **2001**, 20, 4001 beschrieben. Bevorzugt werden Fluorhaltige β -Diketonat-Liganden wie zum Beispiel Hexafluoroacetylacetonat eingesetzt, da die dazu korrespondierenden Kupfer(I)-Komplexe eine viel höhere thermische Stabilität und eine höhere Flüchtigkeit auf-

25

30

35

weisen als ihre Fluor-freien Analoga. Fluor-freie Kupfer(I)- β -diketonat-Komplexe wie zum Beispiel Alkin-stabilisierte Kupfer(I)acetylacetonate sind extrem Sauerstoff-empfindlich, zersetzen sich bereits bei 0°C (Chem. Ber. 1995, 128, 525) und sind damit nicht mehr als Precursor für den CVD-Prozeß geeignet. Die Abscheidung der Kupferschicht erfolgt in einer thermisch induzierten Disproportionierung gemäß der nachfolgenden Gleichung:



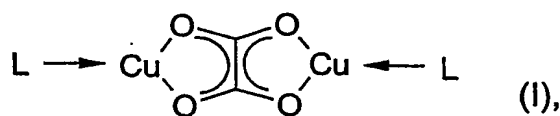
Das entstehende $\text{Cu}^{\text{II}}(\beta\text{-diketonat})_2$ und die Lewis-Base L sind unter den im CVD-Prozeß verwendeten Bedingungen flüchtig und können somit aus dem System entfernt werden. Zurück bleibt idealerweise ein hochreiner Kupferfilm. In dieser Reaktion können jedoch nur 50 % des eingesetzten Kupfer(I)-Precursors in Kupfer(0) umgewandelt werden, die restlichen 50 % enden im entsprechenden $\text{Cu}^{\text{II}}(\beta\text{-diketonat})_2$. Das gleiche Ergebnis wird bei der Verwendung von β -Ketoestern anstelle von β -Diketonen erhalten, wie zum Beispiel in WO 00/08225 oder in US 5,441,766 beschrieben. Als nachteilig hat sich jedoch bei Verwendung von Fluor-haltigen Kupfer(I)-Precursor erwiesen, dass die Haftung der Kupferfilme auf verschiedenen Substratoberflächen nicht optimal ist, was wahrscheinlich auf die van der Waals Kräfte der Fluoratome im Precursor-Molekül und damit auf abstoßende Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann. Zudem besteht in der Mikroelektronik die Gefahr der Kontamination des Wafers speziell des Siliciums mit Fluor, was zur Unbrauchbarkeit des Wafers führt.

Einen vollständigen Umsatz an Kupfer wird mit Lewis-Basen-stabilisierten Kupfer(I)alkoxiden der Formel $\text{LCu}^{\text{I}}\text{OR}$ (EP 0468396) und mit Lewis-Basen-stabilisierten Kupfer(I)cyclopentadienylen der Formel

LCu^I(η^5 -C₅R₅), beschrieben in EP 0297348 und DE 4124686, erreicht.
Zum Teil sind die Beispiele in den genannten Patenten sogar Fluor-frei
und bei 25 °C stabil. Da jedoch die thermischen Zersetzungreaktionen
in diesen Fällen nicht definiert verlaufen, werden in den Zersetzungsre-
aktionen radikalische Spezies gebildet, die leider zu verunreinigten
Kupferfilmen (Sauerstoff ca. 5 %, Kohlenstoff ca. 1 %) führen (MRS
Bulletin/August 1994, 41; Chem.Mater. 1992, 4, 577).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Fluor-freie, einfach
und kostengünstig herstellbare Kupfer(I)-Precursor für die Abscheidung
von metallischem Kupfer zur Verfügung zu stellen, die thermisch und
möglichst gegenüber Luft stabil sind, sich thermisch in einer definierten
Zersetzungsreaktion im Temperaturbereich von ca. 50 – 400 °C unter
Bildung definierter molekularer, Kupfer-freier, ungiftiger und möglichst
gasförmiger Nebenprodukte vollständig zu metallischen Kupferfilmen
umsetzen lassen. Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung beste-
hen darin, neben einem einfach und kostengünstig durchführbaren
Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Precursor-
Substanzen auch ein geeignetes Verfahren zur Herstellung dünner
hochreiner Kupferfilme oder -schichten mit Hilfe dieser Precursor zur
Verfügung zu stellen und somit auch verbesserte hochreine dünne
Kupferschichten.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch Verbindungen der allgemeinen
Formel (I)



worin Kupfer in der Oxidationsstufe +1 vorliegt, und

L $R-C\equiv C-R'$ mit mindestens einer Silyl- oder Estergruppe,
 $R'HC=CHR$ mit mindestens einer Silyl- oder Estergruppe,
 $R'_3Si-C\equiv C-R'$, R'_3N , $R'_2N(CH_2)_nNR'_2$, substituiertes oder un-
 5 substituiertes 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin, $P(OR')_3$,
 $P(Alkyl)_3$, $R'-O-R'$, $R'-O(CH_2)_nO-R'$, $R'-S-R'$, $R'-S(CH_2)_nS-R'$
 oder ein Nitril aus der Gruppe $CH_3-C\equiv N$, $^tBu-C\equiv N$,
 $C_4H_9C\equiv N$, $Ph-C\equiv N$

10 bedeutet

mit

R A, Aryl, Alkylaryl oder Alkynyl mit mindestens einer SiR'_3 -
 15 oder $COOR'$ -Gruppe und

R' R, H, A, Aryl, Alkylaryl oder Alkynyl,

wobei L, R und R' jeweils unabhängig voneinander in verschiedenen
 Positionen des Moleküls gleiche oder verschiedene Bedeutungen an-
 20 nehmen können,

und

A geradkettig oder verzweigtes C1-C30-Alkyl, C3-C30-
 25 Cycloalkyle, geradkettig oder verzweigtes C2-C30-
 Alkenyl, geradkettig oder verzweigtes C3-C30-Cyclo-
 alkenyl

Aryl C6-C10-Aryle Alkylaryle

30 Alkylaryl C7-C18-Alkylaryle

Alkynyl geradkettig oder verzweigtes C2-C30-Alkynyl

bedeuten.

35 Erfindungsgemäße Verbindungen sind daher auch Verbindungen der
 allgemeinen Formel (I), worin

5 A geradkettiges oder verzweigtes C1-C9-Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C3-C9-Cycloalkyl, geradkettiges oder verzweigtes C2-C9-Alkenyl, geradkettiges oder verzweigtes C3-C9-Cycloalkenyl

Aryl Phenyl, Naphthyl,

Alkylaryl Toluyl oder Mesityl,

10 Alkynyl geradkettige oder verzweigte C2-C9-Alkinye
bedeuten

und L, R und R' jeweils unabhängig voneinander in verschiedenen Positionen des Moleküls gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen können.

15 Untergruppen bilden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) , worin
I.

20 A geradkettige oder verzweigte C1-C4-Alkyle aus der Gruppe Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl oder n-, i- und tert-Butyl, C3-C6-Cycloalkyle aus der Gruppe Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, geradkettiges oder verzweigtes C2-C6-Alkenyle aus der Gruppe Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl, C3-C6-Cycloalkenyle aus der Gruppe Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl

30 Aryl Phenyl, Naphthyl,

Alkylaryl Toluyl oder Mesityl,

35 Alkynyl geradkettige oder verzweigte C2-C6-Alkinye aus der Gruppe Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl
bedeuten

und R und R' jeweils unabhängig voneinander in verschiedenen Positionen des Moleküls gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen können,

5 oder

II.

worin L

10 $R-C\equiv C-R'$ oder $R'HC=CHR$ mit jeweils mindestens einer Silyl- oder Estergruppe bedeutet, und die Reste R und R' die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben,

15 oder

III.

worin L $R'_3Si-C\equiv C-R'$ bedeutet

mit

20 R' $SiMe_3$, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , Phenyl, $COOMe$, $COOEt$,

oder

25 IV.

worin L ein Alkin ist, ausgewählt aus der Gruppe $Me_3Si-C\equiv C-SiMe_3$, $Me_3Si-C\equiv C-nBu$, $MeOOC-C\equiv C-COOMe$, $EtOOC-C\equiv C-COOEt$ und $Me_3Si-C\equiv C-R'$, worin R' CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , Phenyl, $COOMe$ oder $COOEt$

30 bedeutet,

oder

V.

35 worin L ein Alken ist ausgewählt aus der Gruppe $H_2C=CHSiMe_3$, $H_2C=CHCOOCH_3$, $H_2C=CHCOOC_2H_5$ und $H_2C=CHSiR'_3$, worin R' un-

abhängig voneinander CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , $\text{HC}=\text{CH}_2$, Phenyl bedeutet,

oder

5

VI.

10

worin L eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$, $^t\text{Bu-C}\equiv\text{N}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{Ph-C}\equiv\text{N}$; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4\text{-NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin; $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$; $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{-O-C}_4\text{H}_9$, $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{-OCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{-OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-S-C}_3\text{H}_7$, Ph-S-Ph , $\text{CH}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{-SCH}_3$, $\text{CH}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{-SCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{-SC}_2\text{H}_5$ und $\text{PhS}-(\text{CH}_2)_2\text{-SPh}$.

15

20

Insbesondere erfolgt die Lösung der Aufgabe der vorliegenden Erfindung durch die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel(I)

$\text{Di}\{[\text{Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{acetylen}]\text{kupfer(I)}\}\text{oxalat}$,

25

$\text{Di}\{[(\text{Trimethylsilyl})(n\text{-butyl})\text{acetylen}]\text{kupfer(I)}\}\text{oxalat}$,

$\text{Di}[(\text{Vinyl-}t\text{-butyldimethylsilan})\text{kupfer(I)}]\text{oxalat}$ und

$\text{Di}[(\text{Vinyl-diethylmethylsilan})\text{kupfer(I)}]\text{oxalat}$.

30

Die Lösung der Aufgabe der vorliegenden Erfindung erfolgt auch durch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wie aufgeführt, indem Cu_2O mit Oxalsäure und einer Lewis-Base L in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt wird und das hergestellte Produkt isoliert wird. Insbesondere erfolgt die Lösung der Aufgabe

35

durch die besondere Ausgestaltung des Verfahrens, wie es durch die Ansprüche 11 bis 21 beansprucht wird.

5 Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von hochreinen dünnen Kupfermetallschichten verwendet.

10 Die Herstellung von hochreinen dünnen Kupfermetallschichten, erfolgt durch ein Verfahren, zu dessen Durchführung Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erhitzt werden, wodurch die Lewis-Base L abgespalten und metallisches Kupfer durch Decarboxylierung abgeschieden wird.

15 Die Abspaltung der Lewis-Base L erfolgt in einem Temperaturbereich von ca. 50 bis ca. 200 °C. Die als zweite Reaktion erfolgende Decarboxylierung unter Bildung von metallischem Kupfer und Kohlendioxid wird in einem Temperaturbereich von ca. 150 bis 350 °C abgeschlos-
20 sen.

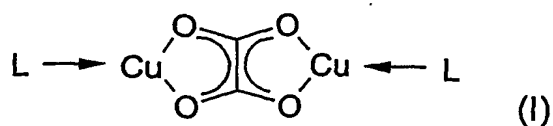
Die abgespaltene Lewis-Base L wird recycelt und erneut in einem Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)
25 eingesetzt und zur Herstellung von hochreinen dünnen metallischen Kupferschichten verwendet.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe erfolgt somit insbesondere durch hochreine dünne metallische Kupferschichten mit verbesserten
30 Eigenschaften, hergestellt unter Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) in dem erfindungsgemäßen Verfahren

35

2. Beschreibung der Erfindung

Durch die vorliegende Erfindung werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



10 zur Verfügung gestellt, worin jeweils unabhängig von der Stellung im Komplex und voneinander

15 L für ein Alkin $R-C\equiv C-R'$ oder Alken $R'HC=CHR$ steht, welches mindestens eine Silyl- oder Estergruppe enthält. L kann weiter ein Nitril $R'-C\equiv N$, ein gesättigter oder ungesättigter Stickstoff-Ligand, ein Phosphit $P(OR')_3$, ein Trialkylphosphin $P(Alkyl)_3$, ein Ether $R'-O-R'$, ein Diether, ein Thioether $R'-S-R'$ oder ein Dithioether sein. Die Oxidationsstufe des Kupfers beträgt +1.

20 R kann Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Alkinyl mit mindestens einer SiR'_3 oder $COOR'$ Gruppe sein.

25 R' kann unabhängig voneinander R oder H, Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Alkinyl sein.

30 Die Herstellung der Verbindung der allgemeinen Formel (I) erfolgt durch Umsetzung von Cu_2O , Oxalsäure und dem neutralen Liganden L oder den zwei verschiedenen neutralen Liganden in einem inerten aprotischen organischen Lösungsmittel. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lassen sich als Temperatur-stabile Substanzen rein isolieren.

35 Zudem zeichnen sich die erhaltenen Substanzen durch eine überra-

schend und ungewöhnlich hohe Oxidationsbeständigkeit aus, sie können ohne Probleme an der Luft gehandhabt werden, was die nachfolgende Verwendung der Substanzen als Precursor zur Abscheidung von metallischem Kupfer enorm erleichtert.

Erhitzt man die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), so bleibt ein hochreiner Kupferspiegel zurück; alle Nebenprodukte sind flüchtig und können somit sehr einfach vom Reaktionsort entfernt werden. Die thermische Zersetzung läuft nach der folgenden Gleichung ab:



Als Reaktionsprodukte entstehen neben metallischem Kupfer nur Kohlendioxid und die Lewis-Base L, die regeneriert und wiederverwendet werden kann.

Verwenden lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Precursor zur Abscheidung von metallischem Kupfer. Die Abscheidung kann aus der Gasphase oder aus einer Lösung aus Precursor und einem geeigneten Lösungsmittel oder aus dem festen Zustand des Precursor durch Kontakt des Precursors mit einem erhitzten Substrat erfolgen. Vorteilhaft im Vergleich zum Stand der Technik ist, dass erstmals Kupfer(I)-Precursor zugänglich sind, mit denen sich zu 100 % metallisches Kupfer in einer definierten Radikal-freien Zersetzungsreaktion unter Bildung hochreiner Kupferfilme abscheiden lassen. Damit lässt sich die Ausbeute an abgeschiedenem metallischen Kupfer von 50 auf 100 % im Vergleich zum Stand der Technik erhöhen. Die hohe Stabilität und Unempfindlichkeit der Verbindungen insbesondere die hohe Oxida-

tionsstabilität vereinfacht das Handling der Verbindungen im Verfahren zur Abscheidung von metallischem Kupfer enorm und wirkt sich somit kostengünstig auf den Abscheideprozeß aus.

5 Die Vorteile der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Vergleich zu der nach dem Stand der Technik verwendeten Substanz (CupraSelect®) sind somit: bessere physikalische Eigenschaften wie höhere thermische Beständigkeit, bessere chemische Eigenschaften wie höhere
10 Oxidationsstabilität, einfachere Handhabung, kostengünstigere Synthese aufgrund des viel kostengünstigeren Eduktes Oxalsäure im Vergleich zu Hexafluoroacetylaceton, doppelt so hohe Ausbeute an metallischem Kupfer im Abscheideprozeß, Kupfer-freie und ungiftige Neben-
15 produkte, weniger Nebenprodukte und damit eine geringere Umweltbelastung. Zudem sind keine Fluoratome in den Verbindungen enthalten, die zur Fluor-Kontamination und damit zur Unbrauchbarkeit von Wafern führen können.

20 Insgesamt ist damit die Synthese der erfindungsgemäßen Kupfer(I)-Precursor einfacher und kostengünstiger als die des kommerziell erhältlichen Kupfer(I)-Precursors CupraSelect®, wobei es sich um (Trimethyl-
25 vinylsilan)kupfer(I)hexafluoroacetylacetonat handelt. Gleichzeitig kann durch die erfindungsgemäßen Precursor sowohl die Qualität der Kupferbeschichtungen erhöht werden und das Verfahren umweltfreundlicher gestaltet werden.

30 3. Ausführliche Beschreibung der Erfindung

35 Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten ein Oxalat-Dianion und zwei Kupfer-Zentren in der Oxidationsstufe +1,

wobei das Oxalat-Dianion als Brücke in einem μ -1,2,3,4-Modus an die beiden Kupfer(I)-Zentren gebunden ist. Stabilisiert wird der Dikupfer(I)oxalat-Baustein $\text{CuO}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{Cu}$ durch Koordination von neutralen Liganden L an jeweils ein Kupfer(I)-Zentrum, vorzugsweise zwei gleichen Liganden L, so dass beide Kupfer(I)-Zentren mindestens eine pseudo-trigonal-planare, gegebenenfalls auch eine tetraedrische Umgebung aufweisen. Die im Komplex enthaltenen Kupferatome können an zwei unterschiedliche Liganden L gebunden sein. Im folgenden wird zur Vereinfachung allgemein von dem Liganden oder der Lewis-Base L gesprochen, obwohl darunter auch zwei verschiedene Liganden oder Lewis-Basen L verstanden werden können.

L steht für ein Alkin $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ oder Alken $\text{R}'\text{HC}=\text{CHR}$, welches mindestens eine Silyl- oder Estergruppe enthält. L kann weiter ein Nitril $\text{R}'-\text{C}\equiv\text{N}$, ein gesättigter oder ungesättigter Stickstoff-Ligand wie zum Beispiel $\text{R}'_3\text{N}$, $\text{R}'_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NR}'_2$, substituiertes oder unsubstituiertes 2,2'-Bipyridin bzw. 1,10-Phenanthrolin, ein Phosphit $\text{P}(\text{OR}')_3$, ein Alkylphosphin $\text{P}(\text{Alkyl})_3$, ein Ether $\text{R}'-\text{O}-\text{R}'$, ein Diether, ein Thioether $\text{R}'-\text{S}-\text{R}'$ oder ein Dithioether sein. R wiederum kann Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Alkinyl mit mindestens einer SiR'_3 oder COOR' Gruppe sein. R' kann unabhängig voneinander R oder H, Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Alkinyl sein.

Alkyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C1-C30-Alkyle sein, vorzugsweise geradkettige oder verzweigte C1-C9-Alkyle, besonders bevorzugt geradkettige oder verzweigte C1-C4-Alkyle aus der Gruppe Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl oder n-, i- und tert-Butyl. Cycloalkyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C3-C30-Cycloalkyle sein, vorzugsweise C3-C9-Cycloalkyle, besonders bevorzugt C3-C6-

Cycloalkyle aus der Gruppe Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Alkenyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C2-C30-Alkenyle sein, vorzugsweise geradkettige oder verzweigte C2-C9-Alkenyle, besonders bevorzugt geradkettige oder verzweigte C2-C6-Alkenyle aus der Gruppe Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl. Cycloalkenyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C3-C30-Cycloalkenyle sein, vorzugsweise C3-C9-Cycloalkenyle, besonders bevorzugt C3-C6-Cycloalkenyle aus der Gruppe Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl.

Arylgruppen können C6-C10-Aryle sein, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl. Alkylaryle können C7-C18-Alkylaryle sein, vorzugsweise Toluyl oder Mesityl.

Alkinyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C2-C30-Alkinyle sein, vorzugsweise geradkettige oder verzweigte C2-C9-Alkinyle, besonders bevorzugt geradkettige oder verzweigte C2-C6-Alkinyle aus der Gruppe Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl.

Als neutrale Lewis-Basen eignen sich besonders gut Alkine der Formel $R-C\equiv C-R'$ und Alkene der Formel $R'HC=CHR$, welche mindestens eine Silyl- oder Estergruppe enthalten. Vorzugsweise werden Alkine aus der Gruppe $R'_3Si-C\equiv C-R'$ eingesetzt und besonders gute Ergebnisse werden mit den Alkinen $Me_3Si-C\equiv C-R'$ ($R' = SiMe_3, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, Phenyl, COOMe, COOEt$) und mit den Alkinen $MeOOC-C\equiv C-COOMe$ und $EtOOC-C\equiv C-COOEt$ erhalten. Vorzugsweise werden Alkene aus der Gruppe $R'HC=CHR$ eingesetzt und besonders gute Eigenschaften werden mit den Alkenen $H_2C=CHSiMe_3, H_2C=CHSiR'_3$, in denen R' unabhängig voneinander $CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, HC=CH_2, Phenyl$ sein

kann, erhalten und mit den Alkenen $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$. Besonders gute Ergebnisse werden mit den Alkinen $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$, $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-^n\text{Bu}$ und den Alkenen $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiEt}_2\text{Me}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2^t\text{Bu}$ erhalten.

Weiter sind als neutrale Lewis-Basen geeignet: Nitrile $\text{R}'\text{C}\equiv\text{N}$ zum Beispiel $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$, $^t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{N}$ oder $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{N}$; gesättigte oder ungesättigte Stickstoff-Liganden $\text{R}'_3\text{N}$ wie zum Beispiel $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ oder $\text{R}'_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NR}'_2$ wie zum Beispiel $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ oder substituiertes oder unsubstituiertes 2,2'-Bipyridin bzw. 1,10-Phenanthrolin, 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin; Phosphite der Formel $\text{P}(\text{OR}')_3$ zum Beispiel $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$; Trialkylphosphine der Formel PR'_3 zum Beispiel $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$; Ether der Formel $\text{R}'-\text{O}-\text{R}'$ und $\text{R}'\text{O}-(\text{CR}'_2)_n-\text{OR}'$ zum Beispiel $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OC}_2\text{H}_5$, Thioether der Formel $\text{R}'-\text{S}-\text{R}'$ und $\text{R}'\text{S}-(\text{CR}'_2)_n-\text{SR}'$ zum Beispiel $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{H}_7-\text{S}-\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{Ph}-\text{S}-\text{Ph}$, $\text{CH}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{SCH}_3$, $\text{CH}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{SC}_2\text{H}_5$, $\text{PhS}-(\text{CH}_2)_2-\text{SPh}$.

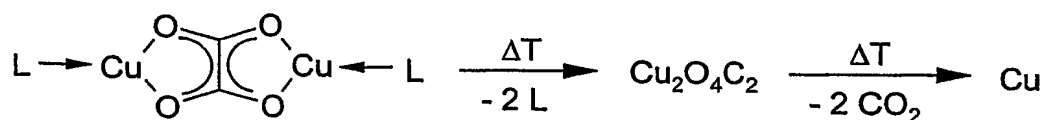
Die Herstellung der Verbindung der allgemeinen Formel (I) erfolgt durch Umsetzung von Cu_2O , Oxalsäure und der Lewis-Base L unter Schutzgasatmosphäre in einem inerten aprotischen organischen Lösungsmittel. Als Lewis-Base L können zu diesem Zweck zwei verschiedene Lewis-Basen L im äquimolaren Verhältnis eingesetzt werden. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten kann beliebig gewählt werden. Vorzugsweise werden, wenn als Lewis-Base L ein Gemisch aus zwei entsprechenden Verbindungen eingesetzt werden soll, beide Verbindungen gleichzeitig zu der Reaktionsmischung hinzugefügt oder vor der

Zugabe miteinander vermischt werden. Die Ausgangsverbindungen können in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelöst bzw. suspendiert oder ohne Lösungsmittel als Feststoff bzw. Flüssigkeit zugegeben werden. Als geeignete Lösungsmittel zur Durchführung der Reaktion können inerte aprotische Lösungsmittel wie offenkettige oder zyklische aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die teilweise halogeniert sein können, oder Ether und zyklische Ether verwendet werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Toluol, Methylenchlorid, Trichlormethan, Chlorbenzol, Diethylether oder Tetrahydrofuran. Als Schutzgasatmosphäre können Stickstoff oder Argon dienen. Das stöchiometrische Verhältnis der Edukte Cu_2O , Oxalsäure und der Lewis-Base L liegt zwischen 1:1:2 und 1:1:4, vorzugsweise zwischen 1:1:2 und 1:1:3 und besonders bevorzugt bei 1:1:2. Die Lewis-Base L sollte nicht im Unterschuß bezüglich Oxalsäure und Cu_2O zugegeben werden. Die Reaktion kann in einem Temperaturbereich von -30 bis $+100$ °C, vorzugsweise von 0 bis 50 °C und ganz bevorzugt zwischen 20 und 40 °C erfolgen. Die höchsten Ausbeuten werden bei Raumtemperatur erhalten. Die Reaktionszeit beträgt zwischen 1 und 24 Stunden, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Stunden und ganz bevorzugt zwischen 3 und 6 Stunden. Die Reaktionslösung verändert sich beginnend von einer roten Suspension hin zu einer farblosen oder bräunlichen Lösung oder Suspension je nach Art des entstehenden Komplexes. Die unlöslichen Bestandteile werden abgetrennt. Dieses kann durch Filtration, Zentrifugieren oder andere dem Fachmann bekannte Methoden erfolgen. Man erhält eine klare farblose, gelbe oder rote Lösung je nach Art der eingesetzten Lewis-Base L. Anschließend werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) isoliert. Dieses kann nach Entfernung des Lösungsmittels nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Gegebenenfalls erfolgt eine weitere Auf-

reinigung. Anstelle der mechanischen Abtrennung der Feststoffe aus dem Reaktionsgemisch durch Filtration oder andere Methoden kann auch eine Extraktion zur Abtrennung des gebildeten Produktes erfolgen. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind, wie oben bereits be-

schrieben, überraschend Temperatur-stabil und lassen sich daher gut als reine Substanzen isolieren und anschließend analytisch und spektroskopisch charakterisieren.

Das thermische Verhalten der Verbindungen kann mittels TGA (thermogravimetrische Analyse) und DSC (Differential Scanning Calorimetry) untersucht untersucht werden. Durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass die Zersetzung der erfindungsgemäßen Verbindungen in 2 Hauptstufen erfolgt:



Zuerst spaltet sich die Lewis-Base L vom Kupfer(I)-Komplex ab. Diese Abspaltung kann je nach Verbindung auch stufenweise erfolgen und durch eine TGA nachgewiesen werden. In der zweiten Stufe erfolgt durch eine interne Redoxreaktion des verbliebenen Fragmentes $\text{CuO}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{Cu}$ die Decarboxylierung unter Bildung von metallischem Kupfer und Kohlendioxid. Die erste Stufe erfolgt je nach Precursor in einem Temperaturbereich von ca. 50 bis ca. 200 °C, die zweite ab ca. 150 und ist bei ca. 350 °C abgeschlossen. Wobei jedoch die Abspaltung der Lewis-Basen und die Decarboxylierungsreaktion beim Übergang zu höheren Temperaturen durchaus parallel ablaufen können. Der Restgehalt entspricht exakt dem Kupfer-Anteil in dem entsprechenden Kupfer(I)-Precursor, so dass die Ausbeute an metallischem Kupfer mit den

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) 100 % und damit doppelt so hoch ist wie die des Stands der Technik.

5 Durch diese effiziente Zersetzungsreaktion entstehen mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weniger Nebenprodukte im Vergleich zum Stand der Technik. Es bildet sich im Abscheideprozess die freie Lewis-Base L zurück, die durch entsprechende Vorrichtungen, wie Beispielsweise Kühlfallen in der Abluft, aufgefangen und wieder verwendet werden kann; als zweites Nebenprodukt entsteht Kohlendioxid. 10 Die Nebenprodukte sind somit im Vergleich zum Stand der Technik, bei dem Kupfer(II)hexafluoroacetylacetonat und die Lewis-Base Trimethylvinylsilan als Nebenprodukte entstehen, Kupfer-frei, nicht toxisch und somit ungefährlicher. Damit ist die Umweltbelastung wesentlich geringer 15 als die bei der Verwendung der Verbindungen des Stands der Technik.

Als thermisch stabile und am wenigstens oxidationsempfindliche Verbindung hat sich $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2\text{Cu}_2\text{O}_4\text{C}_2$ erwiesen. Die Verbindung 20 ist bis 100 °C stabil und kann über Wochen an der Luft gehandhabt werden. Dieses ist im Vergleich zum Stand der Technik ein enormer Fortschritt, da das CupraSelect® sich bereits ab ca. 50 °C langsam zersetzt und die Verbindung auch an Luft schnell zu Kupfer(II) oxidiert 25 wird. Dies ermöglicht eine sehr viel einfachere Handhabung nicht nur bei der Synthese sondern auch im Abscheideprozeß.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lassen sich als Precursor 30 zur metallischen Kupferabscheidung verwenden. Die Abscheidung metallischer Kupferfilme kann aus der Gasphase oder aus einer Lösung aus Precursor und einem geeigneten Lösungsmittel oder aus dem festen Zustand des Precursor durch Kontakt des Precursors mit einem 35 erhitzten Substrat erfolgen.

Zur Veranschaulichung und zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung werden im folgenden Beispiele gegeben. Diese sind jedoch aufgrund der allgemeinen Gültigkeit des beschriebenen Erfindungsprinzips nicht geeignet, den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung nur auf diese Beispiele zu reduzieren. Weiterhin ist der Inhalt der zitierten Patentanmeldungen als Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung, die der Beschreibung zugrunde liegt, anzusehen.

4. Beispiele

Beispiel 1

Di{[Bis(trimethylsilyl)acetylen]kupfer(I)}oxalat

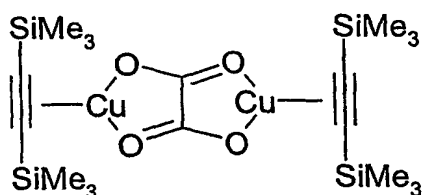
Zu einer Suspension von 3.4 g Cu_2O in 30 ml Methylenchlorid werden in einer Inertgasatmosphäre 8 g $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ und 2.14 g Oxalsäure gegeben und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Abtrennung unlöslicher Rückstände wird die Lösung über eine Fritte mit Kieselgel gegeben und der Rückstand auf der Fritte zweimal mit Methylenchlorid gewaschen. Die farblose Lösung wird eingeeengt, und bei -30°C werden farblose Kristalle von $(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Cu}_2\text{O}_4\text{C}_2$ erhalten.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Si}_4$ (555.92 g/mol). Analyse [%]: berechnet: C 38.9, H 6.5, gefunden: C 38.7, H 6.6. IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 1935, ν_{CO_2} 1642, 1354, 1309. ^1H -NMR (CDCl_3) [ppm]: 0.30 (s, 36 H, SiMe_3). ^{13}C -NMR (CDCl_3) [ppm]: 0.0 (SiMe_3), 114.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 171.8 (CO_2). MS (m/z (%)): 788 (25) [$\text{M} + \text{Cu}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)^+$], 618 (10) [$\text{M} + \text{Cu}]^+$, 403 (68) [$\text{M} - \text{CuO}_4\text{C}_2]^+$, 233 (100) [$\text{M} - (\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuO}_4\text{C}_2]^+$. TG (30–1000°C, 5°C/min) Zweistufenzerfall, 1. Stufe Temperaturbereich 100–170°C Gewichtsab-

nahme 65% ($2 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$), 2. Stufe Temperaturbereich 230-290°C, Gewichtsabnahme 11% (2 CO_2), Restgehalt 24% (2 Cu).

In Abb. 1 ist der Zerfall des hergestellten

$\text{Di}\{[\text{Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{acetylen}]\text{kupfer(I)}\}\text{oxalats}$ in Abhängigkeit von der Temperatur unter Abscheidung einer dünnen Kupferschicht auf einem Substrat dargestellt.



Beispiel 2

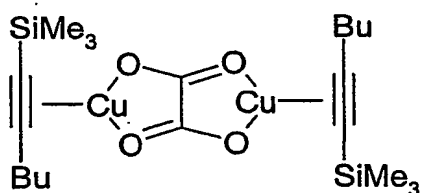
Di{[(Trimethylsilyl)(n-butyl)acetylen]kupfer(I)}oxalat

Zu einer Suspension von 1.8 g Cu_2O in 400 ml Methylenchlorid werden in einer Inertgasatmosphäre 5 ml $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}^n\text{Bu}$ und 1.13 g Oxalsäure gegeben und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Abtrennung unlöslicher Rückstände wird die Lösung über eine Fritte mit Kieselgel gegeben und der Rückstand auf der Fritte zweimal mit Methylenchlorid gewaschen. Die farblose Lösung wird eingeeengt, und bei -30°C werden farblose Kristalle von $(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}^n\text{Bu})_2\text{Cu}_2\text{O}_4\text{C}_2$ erhalten.

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ (523.77 g/mol). IR (KBr) [cm^{-1}]: $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 1986, ν_{CO_2} 1643, 1355, 1311. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 0.29 (s, 18 H, SiMe_3), 0.93 [t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 6 H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$], 1.3-1.6 [m, 4 H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 1.5-1.8 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.58 [t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 4 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$]. $^{13}\text{C-}$

NMR (CDCl₃) [ppm]: 0.0 (SiMe₃), 13.4 [(CH₂)₃CH₃], 21.7 [(CH₂)₂CH₂CH₃], 22.5 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 30.9 (≡CCH₂), 85.4 (≡CCH₂), 112.9 (SiC≡C), 171.4 (CO₂). MS (*m/z* (%)): 741 (20) [M + Cu(Me₃SiC≡CBu)]⁺, 587 (20) [M + Cu]⁺, 371 (93) [M - CuO₄C₂]⁺, 217 (100) [M - (Me₃SiC≡CBu)CuO₄C₂]⁺. TG (30–1000°C, 5°C/min) Zweistufenzerfall, 1. Stufe Temperaturbereich 70–150°C Gewichtsabnahme 53% (2 Me₃SiC≡CBu), 2. Stufe Temperaturbereich 170–300°C, Gewichtsabnahme 23% (2 CO₂), Restgehalt 24% (2 Cu).

In Abb. 2 ist der Zerfall des hergestellten Di{[(Trimethylsilyl)(n-butyl)acetylen]kupfer(I)}oxalats in Abhängigkeit von der Temperatur unter Abscheidung einer dünnen Kupferschicht auf einem Substrat dargestellt.



Beispiel 3

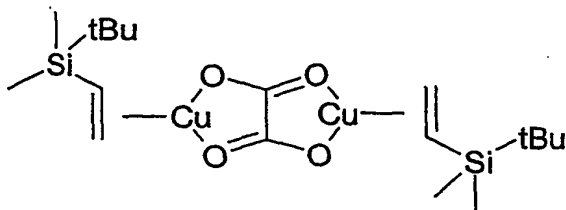
*Di{[(Vinyl-*t*-butyldimethylsilan)kupfer(I)]oxalat*

Zu einer Suspension von 1.8 g Cu₂O in 400 ml Methylenchlorid werden in einer Inertgasatmosphäre 4.8 ml H₂C=CHSiMe₂^{*t*}Bu und 1.13 g Oxalsäure gegeben und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Abtrennung unlöslicher Rückstände wird die Lösung über eine Fritte mit Kieselgel gegeben und der Rückstand auf der Fritte zweimal mit Me-

thylenchlorid gewaschen. Die farblose Lösung wird eingeeengt, und bei – 30°C werden farblose Kristalle von $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2^t\text{Bu})_2\text{Cu}_2\text{O}_4\text{C}_2$ erhalten.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ (499.75 g/mol). IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: ν_{CO_2} 1647, 1344, 1312. ^1H -NMR (CDCl_3) [ppm]: 0.14 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.90 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.50 (dd, $J_{\text{trans}} = 18.3$ Hz, $J_{\text{gem}} = 2.5$ Hz, 2 H, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 4.78 (dd, $J_{\text{trans}} = 18.3$ Hz, $J_{\text{cis}} = 13.3$ Hz, 2 H, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 4.86 (dd, $J_{\text{cis}} = 13.3$ Hz, $J_{\text{gem}} = 2.5$ Hz, 2 H, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$). ^{13}C -NMR (CDCl_3) [ppm]: -5.8 (SiMe_2), 16.8 (CMe_3), 26.2 (CMe_3), 91.0 ($=\text{CH}_2$), 97.4 ($=\text{CHSi}$), 171.6 (CO_2). MS (m/z (%)): 347 (62) $[\text{M} - \text{CuO}_4\text{C}_2]^+$, 206 (80) $[\text{M} - (\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2\text{Bu})\text{CuO}_4\text{C}_2]^+$. TG (30–1000°C, 5°C/min) Dreistufenzerfall, 1. Stufe Temperaturbereich 70–130°C Gewichtsabnahme 39% ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2^t\text{Bu}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CMe}_2$), 2. Stufe Temperaturbereich 130–170°C Gewichtsabnahme 15% ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2\text{H}$), 3. Stufe Temperaturbereich 170–310°C, Gewichtsabnahme 19% (2 CO_2), Restgehalt 27% (2 Cu).

In Abb. 3 ist der Zerfall des hergestellten Di[(Vinyl-*t*-butyldimethylsilan)kupfer(I)]oxalats in Abhängigkeit von der Temperatur unter Abscheidung einer dünnen Kupferschicht auf einem Substrat dargestellt.



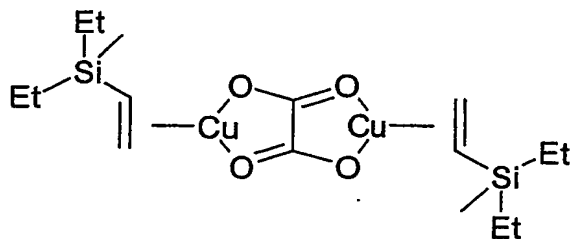
Beispiel 4

Di[(Vinyl-diethylmethylsilan)kupfer(I)]oxalat

5 Zu einer Suspension von 1.8 g Cu_2O in 400 ml Methylenchlorid werden in einer Inertgasatmosphäre 4.4 ml $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiEt}_2\text{Me}$ und 1.1 g Oxalsäure gegeben und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Abtrennung unlöslicher Rückstände wird die Lösung über eine Fritte mit Kieselgel gegeben und der Rückstand auf der Fritte zweimal mit Methylenchlorid gewaschen. Die farblose Lösung wird eingeeengt, und bei -30°C werden farblose Kristalle von $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiEt}_2\text{Me})_2\text{Cu}_2\text{O}_4\text{C}_2$ erhalten.

15 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ (471.70 g/mol). IR (KBr) [cm^{-1}]: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1496; ν_{CO_2} 1645, 1343, 1310. ^1H -NMR (CDCl_3) [ppm]: 0.12 (s, 6 H, SiMe), 0.65 (q, 8 H, $^3\text{J} = 7.8$ Hz, CH_2), 0.98 (t, 12 H, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, CH_3), 4.48 (dd, $\text{J}_{\text{trans}} = 17.5$ Hz, $\text{J}_{\text{gem}} = 3.6$ Hz, 2 H, SiCH=CHH), 4.75 (dd, $\text{J}_{\text{trans}} = 17.7$ Hz, $\text{J}_{\text{cis}} = 13.0$ Hz, 2 H, SiCH=CH $_2$), 4.81 (dd, $\text{J}_{\text{cis}} = 13.0$ Hz, $\text{J}_{\text{gem}} = 3.5$ Hz, 2 H, SiCH=CHH). ^{13}C -NMR (CDCl_3) [ppm]: -5.5 (SiCH $_3$), 5.3 (SiCH $_2$ CH $_3$), 7.3 (SiCH $_2$ CH $_3$), 89.7 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 96.6 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 171.5 (COO). TG (30–1000 $^\circ\text{C}$, 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$) Zweistufenzerfall, 1. Stufe Temperaturbereich 50–150 $^\circ\text{C}$ Gewichtsabnahme 50% (2 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiEt}_2\text{Me}$), 2. Stufe Temperaturbereich 150–320 $^\circ\text{C}$ Gewichtsabnahme 23% (2 CO_2), Restgehalt 27% (2 Cu).

30 In Abb. 4 ist der Zerfall des hergestellten Di[(Vinyl-diethylmethylsilan)kupfer(I)]oxalats in Abhängigkeit von der Temperatur unter Abscheidung einer dünnen Kupferschicht auf einem Substrat dargestellt.



5

10

15

20

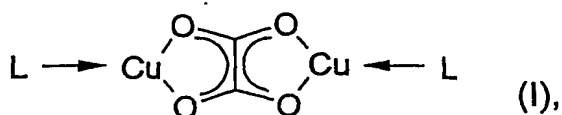
25

30

35

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



10 worin Kupfer die Oxidationsstufe +1 aufweist, und

15 L R-C≡C-R' mit mindestens einer Silyl- oder Estergruppe,
 R'HC=CHR mit mindestens einer Silyl- oder Estergruppe,
 R'₃Si-C≡C-R', R'₃N, R'₂N(CH₂)_nNR'₂, substituiertes oder
 unsubstituiertes 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin,
 P(OR')₃, P(Alkyl)₃, R'-O-R', R'-O(CH₂)_nO-R', R'-S-R', R'-
 S(CH₂)_nS-R' oder ein Nitril aus der Gruppe CH₃-C≡N,
^tBu-C≡N, C₄H₉C≡N und Ph-C≡N

20 bedeutet

mit

25 R A, Aryl, Alkylaryl oder Alkynyl mit mindestens einer SiR'₃-
 oder COOR'-Gruppe und

R' R, H, A, Aryl, Alkylaryl oder Alkynyl,

30 wobei L, R und R' jeweils unabhängig voneinander in verschiedenen
 Positionen des Moleküls gleiche oder verschiedene Bedeutungen
 annehmen können,

und

35 A geradkettig oder verzweigtes C1-C30-Alkyl, C3-C30-
 Cycloalkyle, geradkettig oder verzweigtes C2-C30-

Alkenyl, geradkettig oder verzweigtes C3-C30-Cycloalkenyl

Aryl C6-C10-Aryle Alkylaryle

5 Alkylaryl C7-C18-Alkylaryle

Alkinyl geradkettig oder verzweigtes C2-C30-Alkinyl

bedeuten.

10 2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin

A geradkettiges oder verzweigtes C1-C9-Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C3-C9-Cycloalkyl, geradkettiges oder verzweigtes C2-C9-Alkenyl, geradkettiges oder verzweigtes C3-C9-Cycloalkenyl

Aryl Phenyl, Naphthyl,

Alkylaryl Toluyl oder Mesityl,

20 Alkinyl geradkettige oder verzweigte C2-C9-Alkinyle
bedeuten

und R und R' jeweils unabhängig voneinander in verschiedenen Positionen des Moleküls gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen können.

25 3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin

A geradkettige oder verzweigte C1-C4-Alkyle aus der Gruppe Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl oder n-, i- und tert-Butyl, C3-C6-Cycloalkyle aus der Gruppe Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, geradkettiges oder verzweigtes C2-C6-Alkenyle aus der Gruppe Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl, C3-C6-Cycloalkenyle aus der Gruppe Cyclopropenyl, Cyclobu-

35

tenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl

Aryl Phenyl, Naphthyl,

Alkylaryl Toluyl oder Mesityl,

Alkynyl geradkettige oder verzweigte C2-C6-Alkinyne aus der Gruppe Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl

bedeuten

und R und R' jeweils unabhängig voneinander in verschiedenen Positionen des Moleküls gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen können.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1,
worin L

$R-C\equiv C-R'$ oder $R'HC=CHR$ mit jeweils mindestens einer Silyl- oder Estergruppe bedeutet, und die Reste R und R' die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben.

5. Verbindungen gemäß Anspruch 1,
worin L

$R'_3Si-C\equiv C-R'$ bedeutet

mit

R' $SiMe_3$, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , Phenyl, $COOMe$, $COOEt$.

6. Verbindungen gemäß Anspruch 1,

worin L ein Alkin ist, ausgewählt aus der Gruppe $Me_3Si-C\equiv C-SiMe_3$, $Me_3Si-C\equiv C-nBu$, $MeOOC-C\equiv C-COOMe$, $EtOOC-C\equiv C-COOEt$ und $Me_3Si-C\equiv C-R'$, worin R' CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , Phenyl, $COOMe$ oder $COOEt$ bedeutet.

7. Verbindungen gemäß Anspruch 1,

worin L ein Alken ist ausgewählt aus der Gruppe $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiR}'_3$, worin R' unabhängig voneinander CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , $\text{HC}=\text{CH}_2$, Phenyl bedeutet.

8. Verbindungen gemäß Anspruch 1,

worin L eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$, $^t\text{Bu C}\equiv\text{N}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{Ph-C}\equiv\text{N}$; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin; $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$; $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{-O-C}_4\text{H}_9$, $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-S-C}_3\text{H}_7$, Ph-S-Ph , $\text{CH}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{SCH}_3$, $\text{CH}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{SC}_2\text{H}_5$ und $\text{PhS}-(\text{CH}_2)_2-\text{SPh}$.

9. Verbindungen der allgemeinen Formel(I)

$\text{Di}\{[\text{Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{acetylen}]\text{kupfer(I)}\}\text{oxalat}$,

$\text{Di}\{[(\text{Trimethylsilyl})(n\text{-butyl})\text{acetylen}]\text{kupfer(I)}\}\text{oxalat}$,

$\text{Di}[(\text{Vinyl-}t\text{-butyldimethylsilan})\text{kupfer(I)}]\text{oxalat}$,

$\text{Di}[(\text{Vinyl-diethylmethylsilan})\text{kupfer(I)}]\text{oxalat}$.

10. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, dass Cu_2O mit Oxalsäure und einer Lewis-Base L in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt wird und das hergestellte Produkt isoliert wird.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein inertes aprotisches organisches Lösungsmittel verwendet wird, bei

dem es sich um offenkettige oder zyklische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, um halogenierte aliphatische oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe oder um lineare oder cyclische Ether oder um Gemische dieser Kohlenwasserstoffe handelt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Toluol, Methylenchlorid, Trichlormethan, Chlorbenzol, Diethylether oder Tetrahydrofuran, verwendet wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Schutzgas Stickstoff oder Argon eingesetzt wird.

15. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Lewis-Base L im Überschuss bezogen auf das stöchiometrische Verhältnis der Edukte Cu_2O und Oxalsäure eingesetzt wird, mindestens aber im doppelten stöchiometrischen Verhältnis.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 und 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte Cu_2O , Oxalsäure und Lewis-Base L im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 : 2 bis 1 : 1 : 4 eingesetzt werden.

17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10, 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, dass zwei verschiedene Lewis-Basen L in gleichen molaren Mengen eingesetzt werden.

- 5 18. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung innerhalb einer Reaktionszeit von 1 bis 24 Stunden in einem Temperaturbereich von – 30 bis +100 °C durchgeführt wird.
19. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass bei Raumtemperatur gearbeitet wird.
- 10 20. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass nach erfolgter Reaktion unlösliche Bestandteile abgetrennt werden und das Reaktionsprodukt aus der Lösung isoliert und gegebenenfalls gereinigt wird, oder dass das Reaktionsprodukt durch Extraktion vom Reaktionsgemisch abgetrennt, isoliert und gegebenenfalls gereinigt wird.
- 15 21. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass unlösliche Bestandteile durch Filtration abgetrennt werden.
- 20 22. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von hochreinen dünnen Kupfermetallschichten.
- 25 23. Verfahren zur Herstellung von hochreinen dünnen Kupfermetallschichten, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 9 erhitzt werden, wodurch die Lewis-Base L abgespalten und metallisches Kupfer durch Decarboxylierung abgeschieden wird.
- 30 24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Abspaltung der Lewis-Base L in einem Temperaturbereich von 50 bis ca. 200 °C erfolgt und die Decarboxylierung unter Bildung von
- 35

metallischem Kupfer in einem Temperaturbereich von 150 bis 350 °C abgeschlossen wird.

5 25. Verfahren gemäß der Ansprüche 23 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die abgespaltene Lewis-Base L recycelt wird, erneut in einem Verfahren gemäß der Ansprüche 10 bis 21 eingesetzt und zur Herstellung von hochreinen dünnen metallischen Kupferschichten verwendet wird.

10 26. Hochreine dünne metallische Kupferschicht, hergestellt unter Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 9.

15

*

20

25

30

35

1 / 2

Fig. 1

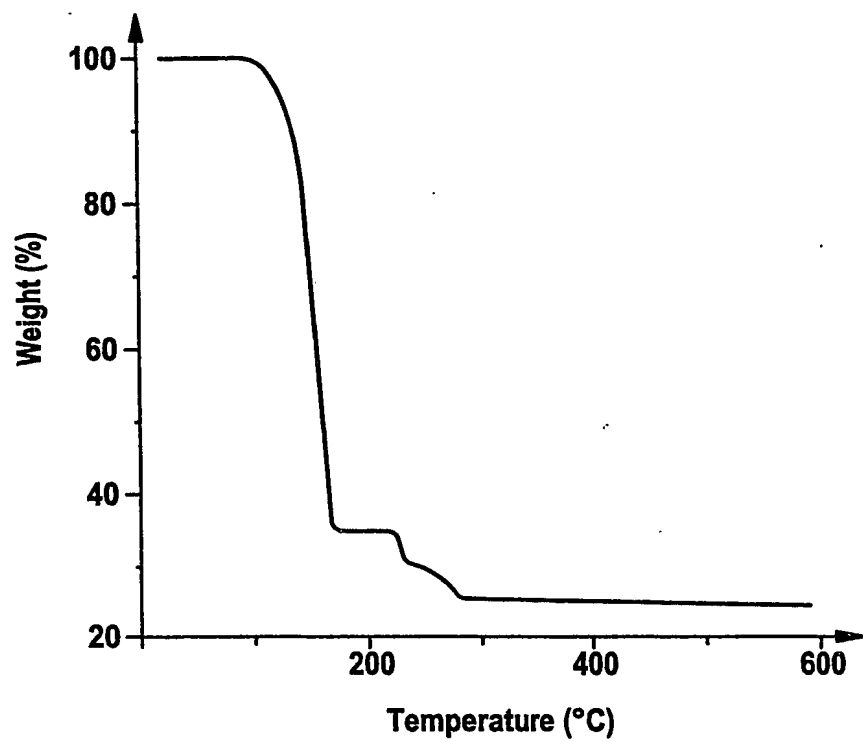
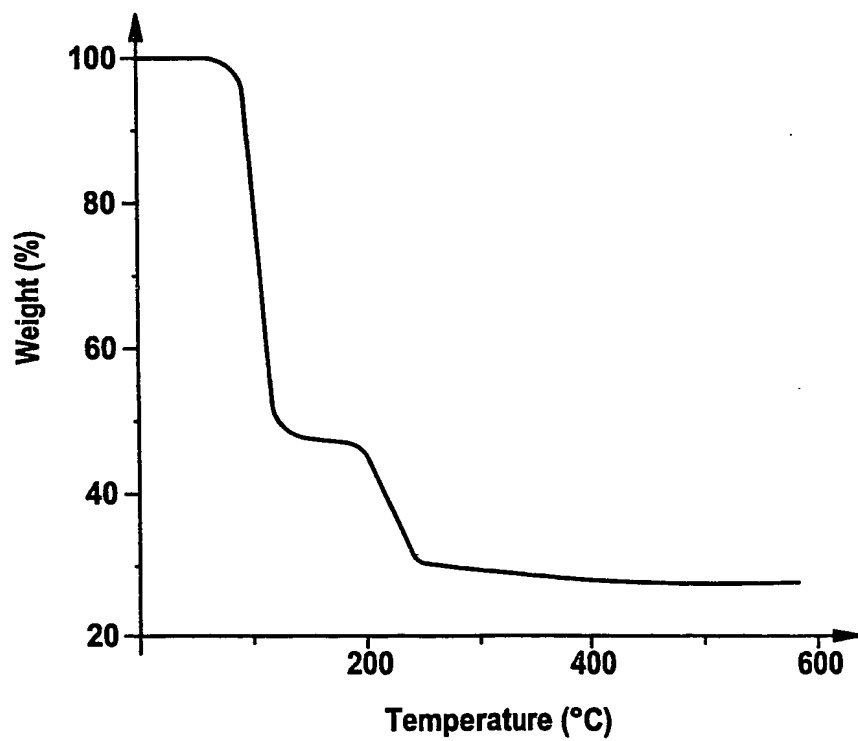


Fig. 2



2 / 2

Fig. 3

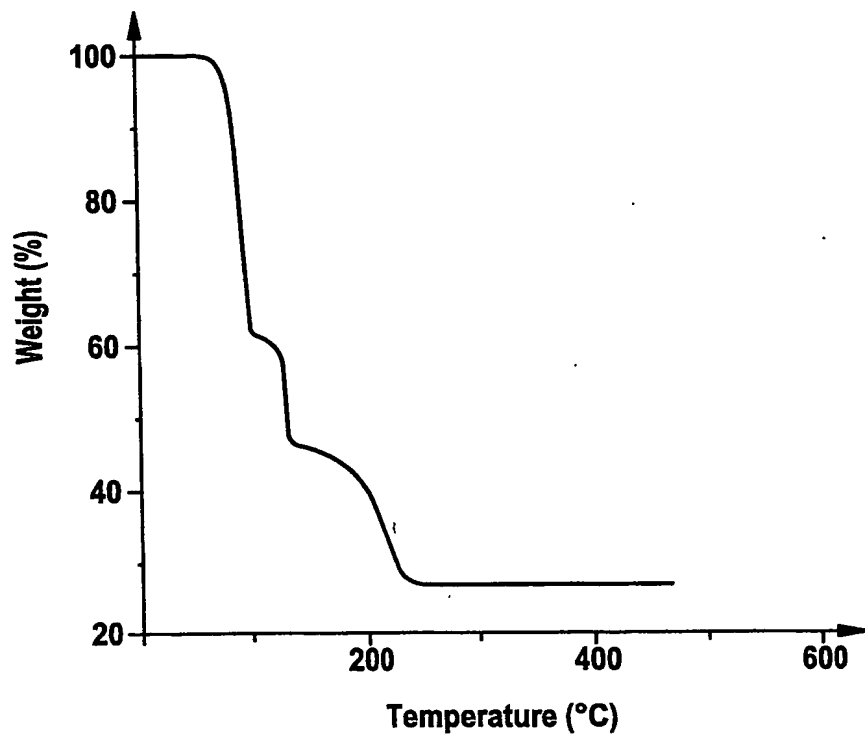
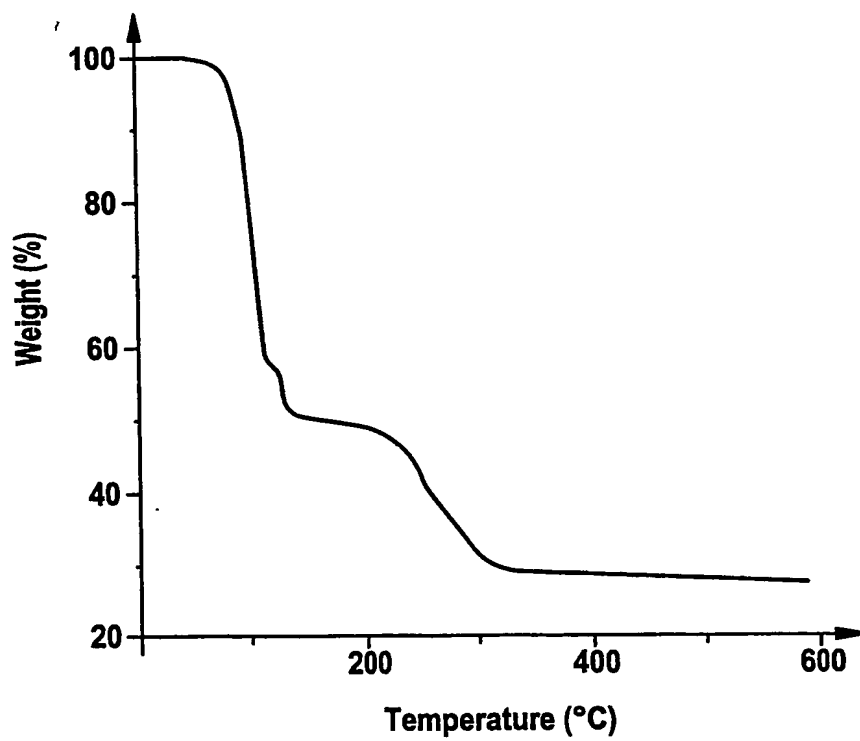


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr Application No

PC1/13/05897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 4 387 055 A (DOYLE GERALD) 7 June 1983 (1983-06-07) example 4</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 2003

Date of mailing of the international search report

17/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP93/05897

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; DIEZ, JOSEFINA ET AL: "Preparation of new mono and polynuclear bis(triphenylphosphine) copper(I) derivatives containing mono and bidentate N-heterocycles, 8-hydroxyquinoline and oxalate ligands" retrieved from STN Database accession no. 108:178938 XP002253106 abstract & POLYHEDRON (1988), 7(1), 37-42 ,</p>	1-21
A	<p>WO 00 63461 A (HAN SANG HO ;KANG SANG WOO (KR); RHEE SHI WOO (KR); POSTECH FOUNDA) 26 October 2000 (2000-10-26) page 1, claim 1; page 7, lines 3-7 example 3</p>	26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No

PCT/ 03/05897

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4387055	A	07-06-1983	NONE
WO 0063461	A	26-10-2000	CN 1290309 T 04-04-2001
		EP 1102872 A1 30-05-2001	
		JP 2002542397 T 10-12-2002	
		WO 0063461 A1 26-10-2000	
		RU 2181725 C2 27-04-2002	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr s Aktenzeichen

PCT/EP 03/05897

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGESTANDES
IPK 7 C07F1/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 387 055 A (DOYLE GERALD) 7. Juni 1983 (1983-06-07) Beispiel 4 --- -/--	1-21

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESCHENNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; DIEZ, JOSEFINA ET AL: "Preparation of new mono and polynuclear bis(triphenylphosphine) copper(I) derivatives containing mono and bidentate N-heterocycles, 8-hydroxyquinoline and oxalate ligands" retrieved from STN Database accession no. 108:178938 XP002253106 Zusammenfassung & POLYHEDRON (1988), 7(1), 37-42 ,</p>	1-21
A	<p>----- WO 00 63461 A (HAN SANG HO ;KANG SANG WOO (KR); RHEE SHI WOO (KR); POSTECH FOUNDA) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) Seite 1, Absatz 1; Seite 7, Zeilen 3-7 Beispiel 3 -----</p>	26

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. s. Aktenzeichen

PCT/JP03/05897

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4387055	A	07-06-1983	KEINE	
WO 0063461	A	26-10-2000	CN 1290309 T	04-04-2001
			EP 1102872 A1	30-05-2001
			JP 2002542397 T	10-12-2002
			WO 0063461 A1	26-10-2000
			RU 2181725 C2	27-04-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.